学校编码：10384　　分类号_____密级 _____

学号：20720091150048　　UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

低温水热一步法制备 Ag/TiO_2、W/TiO_2 和 $(Ag, W)/TiO_2$ 及其表征

Preparation of Ag/TiO_2, W/TiO_2 and $(Ag, W)/TiO_2$ by a One-Step Low-Temperature Hydrothermal Method and their Characterizations

王 笛

指导教师姓名： 周 忠 华 教 授

专 业 名 称： 材 料 学

论文提交日期： 2012 年 6 月

论文答辩日期： 2012 年 6 月

学位授予日期： 2012 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2012 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（　　）课题（组）的研究成果，获得（　　）课题（组）经费或实验室的资助，在（　　）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年　　月　　日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（　　）1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于　　年　　月　　日解密，解密后适用上述授权。

（　　）2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年　　月　　日

目录

Table of Contents

摘要

近十年，TiO_2 光催化材料因其安全性、稳定性、高效性和低成本，在降解环境污染物领域受到广泛关注。但锐钛矿 TiO_2 仍存在光子利用率低、光生电子空穴对复合迅速等缺点有待改善。

锐钛矿 TiO_2 表面负载贵金属，能形成 Schottky 势垒；作为电子捕获剂有效阻止光生电子空穴对的复合。过渡金属掺杂可改变 TiO_2 的晶体结构和禁带宽度宽度，影响光谱响应范围。本文以提高 TiO_2 光催化活性，制备同时对液相和气相有良好适应性的光催化剂为目的，以钛酸正丁酯和金属盐为原料，在水溶液中，用低温水热一步法，制备了结晶态纳米 Ag 负载、W 掺杂和 Ag/W 双元素负载/掺杂的锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒。通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射、X 光电子能谱、紫外-可见漫反射光谱和荧光光谱对其结构和形貌进行了表征，并通过光催化降解 H_2S 气体和亚甲基蓝溶液，评价了光催化性能。分析了产物结构、形貌、负载/掺杂量与性能之间的关系，提出了低温水热一步法的反应机理。

实验结果显示，(1) 低温水热一步法制备的 Ag 负载 TiO_2，与传统的光还原沉积法不同，Ag 为结晶态（通常光还原法得到的为非晶态），因此，更容易捕获 TiO_2 光生电子，抑制了 TiO_2 光生电子和空穴复合，提高了对 H_2S 的光催化降解性能；Ag/TiO_2 对 H_2S 的吸附性能与 Ag 单质含量成正比；光催化降解性能 Ag=4.5 wt%时效果最好，为 TiO_2 的 3.1 倍；(2) 制备的 W 掺杂 TiO_2，W^{6+}进入晶格替代 Ti^{4+}，形成 $W_xTi_{1-x}O_2$ 固溶体，有利于 TiO_2 的热稳定性；对 TiO_2 光催化降解亚甲基蓝有促进作用，W=3 wt%时光催化降解效果最好；(3) 制备的 Ag/W 负载/掺杂 TiO_2，W^{6+}进入晶格，结晶态纳米 Ag 负载在表面，禁带宽度为 3.0eV，扩大了 TiO_2 的光响应范围；光催化降解亚甲基蓝能力介于 W/TiO_2 与 Ag/TiO_2 之间，Ag/W 最佳比例为 1:2；光催化降解 H_2S 能力高于 TiO_2；$(Ag, W)/TiO_2$ 在同时具备良好的液相和气相光催化降解性能方面具有潜力。

低温水热一步法具备许多优点。工艺设备、条件简单，低成本；一步即可制备出产物，且负载贵金属为晶态，不需二次加热；无需其他添加剂，只在水溶液中进行。金属离子和 Ti 的前驱体均匀混合，具有高结晶度和良好分散性；通过

调节前驱体含量、水热温度，可控制产物中纳米金属的晶粒、结晶度。是一种极具潜力的贵金属负载 TiO_2 纳米颗粒制备方法。

关键词：TiO_2；低温水热一步法；结晶 Ag 负载；W 掺杂；光催化

Abstract

In recent decades, TiO_2 photocatalytic materials have been of more and more interests in degradation of environmental pollutants due to their nontoxicity, stability, efficiency and low cost. However, anatase TiO_2 has a limitation of photo-quantum efficiency and fast recombination of photogenerated electron-hole pairs, which are expected to be improved.

Loading noble metal on the surface of TiO_2 can form Schottky barrier, which acts as an electron trapper to prevent electron-hole recombination. Doping transition metal into TiO_2 lattice can change the crystal structure and the band gap, i.e., changing absorption range of TiO_2. In this thesis, our research focuses on the synthesis of TiO_2 with high activity in both liquid and gas phases, through a one-step low-temperature hydrothermal method in aqueous solution using tetra-n-butyl titanate and metal-salt as precursors. Anatase TiO_2 loaded with crystalline Ag, doped with W and loaded/doped with Ag/W two elements were prepared. The structure and morphology were characterized by Auger electron spectroscopy (AES), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis absorption spectra (UV-Vis) and fluorescence spectra (FS). Photocatalytic activity was tested with photocatalytic degradation of hydrogen sulfide (H_2S) gas in gas phase and methyl blue in liquid phase. The relation between structure, morphology, amount of loaded/doped metal and photocatalytic activity was discussed and reaction mechanism of one step low-temperature hydrothermal method was proposed.

The results show that (1) TiO_2 loaded with nano Ag particles prepared by our one step low-temperature method are crystalline, which is different with amorphous nano Ag prepared by the conventional UV reduction deposition method. Since crystalline nano Ag traps photogenerated electrons a lot more easily than amorphous one, the recombination of photo-electron and photo-hole is restrained, the

photocatalytic activity of Ag/TiO_2 is significantly improved on H_2S degradation. The H_2S adsorption capability is in proportion to the Ag concentrations. The Ag/TiO_2 sample with amount of nano Ag 4.5 wt% has the best photocatalytic activity which is 3.1 times over that of TiO_2; (2) W^{6+} of the prepared W/TiO_2 is found to enter the lattice by substituting for Ti^{4+}, and form a $W_xTi_{1-x}O_2$ solid solution, which is propitious to thermal stability of TiO_2 nanoparticles. The photocatalytic activity of W/TiO_2 is improved on degradation of methyl blue, and the W/TiO_2 with amount of W 3 wt% is the best; (3) The prepared (Ag, W)/TiO_2 with W^{6+} ion substitute for Ti^{4+} ion in lattice and Ag nanoparticles loaded on the surface of TiO_2, has a band gap of 3.0eV and the light response range is expanded. The photocatalytic activity on methyl blue degradation is between that of W/TiO_2 and Ag/TiO_2, and the best ratio of Ag and W is 1:2. The photocatalytic activity on H_2S degradation is better than TiO_2. (Ag, W)/TiO_2 is a potential candidate with good photocatalytic activity in both gas and liquid phases.

One-step low-temperature hydrothermal method has advantages that the process and reaction condition are simple, and low cost because TiO_2 loaded with crystalline metal nano particles can be obtained by one-step only in aqueous solution without any other reagents, and a following calcination process is not necessary. Metal ion and TiO_2 have excellent dispersion since precursors of Ti and Ag are uniformly mixed. The size and crystallinity of the nano metal can be easily adjusted by the amount of precursors and the hydrothermal temperature. One-step low-temperature hydrothermal method is a very promising approach to prepare metal loaded/doped TiO_2.

Key words: TiO_2; one-step low-temperature hydrothermal method; crystalline Ag-loaded; W-doped; photocatalytic activity